

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : D06P 1/54, 1/607, 1/52, C08G 18/28		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/30045 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 1995 (09.11.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01552 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. April 1995 (25.04.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 15 449.6 3. Mai 1994 (03.05.94) DE P 44 15 451.8 3. Mai 1994 (03.05.94) DE P 44 30 165.0 25. August 1994 (25.08.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REICHERT, Jürgen [DE/DE]; Sieglindenstrasse 13, D-67059 Ludwigshafen (DE), FUCHS, Horst [DE/DE]; Ringsstrasse 35, D-67259 Heuchelheim (DE), HABERLE, Karl [DE/DE]; Allerheiligenstrasse 15, D-67346 Speyer (DE), HUMMERICH, Rainer [DE/DE]; Großer Riedweg 17, D-67551 Worms (DE), REINCKE, Klaus [DE/DE]; In der Dreispitz 17, D-67157 Wachenheim (DE), BLAUTH, Manfred [DE/DE]; Speyerer Strasse 81a, D-67071 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: USE OF HYDROPHILICALLY MODIFIED POLYSOCYANATES IN THE FIELD OF TEXTILES (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON HYDROPHIL MODIFIZIERTEN POLYSOCYANATEN IM TEXTILBEREICH (57) Abstract <p>The use is disclosed of hydrophilically modified polysocyanates in the field of textiles: (i) as cross-linking agents for binders used in pigment dye liquors for dyeing textiles, (ii) in the form of aqueous dispersions which are substantially free of organic solvents and other emulsifiers, for finishing textiles, or (iii) for the production of textiles with wash-fast lusters.</p> <p>(57) Zusammenfassung <p>Verwendung von hydrophil modifizierten Polysocyanaten im Textilbereich (i) als Vernetzer für in wässrigen Pigmentfärbeflotten zur Einfärbung von Textilien eingesetzte Bindemittel, (ii) in Form von wässrigen Dispersionen, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind, zur Veredlung von Textilmaterialien oder (iii) zur Herstellung von Textilmaterialien mit waschpermanentem Glanz.</p></p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten im Textilbereich

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten im Textilbereich.

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß Ausführungsform (i) die Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten als Vernetzer für in wäßrigen Pigmentfärbeflotten zur Einfärbung von Textilien eingesetzte Bindemittel. Weiterhin betrifft die Erfindung diese hydrophil modifizierten Polyisocyanate enthaltenden
- 15 wäßrigen Pigmentfärbeflotten.

- Pigmentfärbungen auf beispielsweise Baumwolle oder baumwollhaltigen Substraten erhält man in der Regel, indem man derartige Textilien, beispielsweise als Gewebe, Gewirke oder Vliese, mit einer
- 20 pigmenthaltigen wäßrigen Färbeflotte imprägniert, abquetscht, trocknet und thermisch nachbehandelt. Wesentliche Bestandteile der Färbeflotte sind neben Pigmentfarbstoffen Bindemittel und - soweit es sich nicht um selbstvernetzende Bindemittel handelt - Vernetzer für diese Bindemittel. Bindemittel werden benötigt, um
- 25 die Pigmente an die Oberfläche der Textilien zu binden.

- Aus der EP-A 212 511 (1) ist bekannt, daß als derartige Vernetzer beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Formaldehyd-Harze eingesetzt werden können. Diese Harze werden im wesentlichen den an sie gestellten Anforderungen gerecht, sie sind jedoch in einigen Punkten noch verbesserungsbedürftig. Vielfach ist eine erhöhte Farbtiefe der Färbungen wünschenswert. Auch die Wasch- und Reibechtheiten sind oft noch nicht optimal. Mit
- 30 Melamin-Formaldehyd-Harzen und den auch oft eingesetzten Methyloxymelaminen erzielt man zwar in einigen Fällen tiefe Pigmentfärbungen mit guten Echtheiten, jedoch tritt mit diesen Vernetzersystemen gelegentlich ein unangenehmer Geruch auf der gefärbten Ware ("Fischgeruch") auf, der nur durch eine teure und umständliche Nachwäsche wieder entfernt werden kann. Zusätzlich
- 35 sind Formaldehyd-Derivate prinzipiell aufgrund der Diskussion um die Gesundheitsschädlichkeit von wieder freigesetztem Formaldehyd ins Kreuzfeuer der Kritik geraten. Bei einigen der genannten Vernetzern sind manchmal auftretende Waschfalten ("Weißbruch") Grund zur Beanstandung; solche Waschfalten führen zu einem uner-
- 40 wünschten unegaln Warenbild.

Die DE-A 42 17 716 (2) betrifft die Verwendung von Polyisocyanatgemischen mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 und einem Gehalt an (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen von 12,0 bis 21,5 Gew.-%, wobei diese Polyisocyanate auch hydrophil modifiziert sein können, als Vernetzer für in Textildruckpasten verwendete Bindemittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Vernetzersystem bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde die Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten für diesen Zweck gefunden.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß Ausführungsform (ii) die Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten zur Veredlung von Textilmaterialien. Weiterhin betrifft die Erfindung diese hydrophil modifizierten Polyisocyanate enthaltenden wäßrigen Dispersionen.

20 In der DE-OS 17 19 545 (3) wird die Verwendung von Isocyanatgruppen enthaltenden Addukten von Diisocyanaten an Polyole zur Behandlung von Wolle beschrieben. Diese Isocyanatgruppen enthaltende Addukte werden hierbei ausschließlich als Lösungen in organischen Lösungsmitteln wie aromatischen organischen Lösungsmitteln, z.B. Benzol, Toluol oder Xylol, oder halogenierten aliphatischen organischen Lösungsmitteln, z.B. Trichlorethylen, Perchlorethylen, Kohlenstofftetrachlorid oder Methylenchlorid, angewandt, was aus ökologischen Gründen und Gründen der Gesundheitsgefährdung äußerst nachteilig ist.

In den Beispielen der DE-OS 16 19 030 (4) und der DE-OS 17.69 121 (5) wird die Verwendung von Emulsionen von Addukten von überschüssigem Hexamethylen-diisocyanat an höhermolekulares Polypropylenglykol zur Filzfreiausrüstung von Wolle beschrieben. Zur Emulgierung werden hierbei organische Lösungsmittel, z.B. Ethylacetat, sowie separate Emulgatoren, z.B. Paraffinsulfonate, benötigt, was zum einen zur Belastung der Abluft und zum anderen zu Problemen wie Abwasserbelastung oder Migration des Emulgators in der behandelten Ware führt.

Auch die US-A 3 847 543 (6) lehrt, Diisocyanate im Überschuß an Polyole zu addieren und mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln, z.B. Toluol, und separaten Emulgatoren, z.B. Natriumlaurylsulfat, zu emulgieren und dann mit diesen Emulsionen textile Materialien zu behandeln.

In der DE-OS 41 34 284 (7) und der US-A 3 493 426 (8) wird die Verwendung von mit verschiedenen Blockierungsmitteln blockierten Isocyanaten zur Textilveredlung beschrieben. Bei dieser Anwendung muß durch thermische Abspaltung das Blockierungsmittel wieder entfernt werden, um den gewünschten Effekt zu erhalten. Nachteilig ist hierbei neben der erforderlichen Erhitzung des Textilmaterials besonders die Freisetzung des Blockierungsmittels.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher auch, ein Verfahren zur Veredlung von Textilmaterialien bereitzustellen, das folgenden Anforderungen genügt:

- die Anwendung soll aus rein wäßriger Flotte ohne den Zusatz von organischen Lösungsmitteln und separaten Emulgatoren erfolgen;
- zur Anwendung sollen keine hohen Temperaturen notwendig sein;
- bei der Anwendung sollen keine Blockierungsmittel abgespalten werden müssen;
- die veredelten Textilmaterialien sollen darüber hinaus einen hohen Gebrauchswert aufweisen, insbesondere sollen sie ohne Schrumpfung waschbar sein und einen angenehmen, weichen Griff aufweisen.

Demgemäß wurde die Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten in Form von wäßrigen Dispersionen, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind, für diesen Zweck gefunden.

Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß Ausführungsform (iii) die Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten zur Herstellung von Textilmaterialien mit waschpermanentem Glanz.

Den zu Ausführungsform (iii) zugehörigen Stand der Technik stellen die Schriften (3) bis (8) dar.

Zur Erzeugung von Glanz insbesondere auf cellulosischen oder cellulosehaltigen Textilmaterialien werden üblicherweise Paraffin, Talg oder Polyethylen als Hilfsmittel aufgebracht. Oft werden dabei methylolgruppenhaltige Vernetzer, die leicht wieder Formaldehyd abspalten, mitverwendet. Bei derartigen Verfahren ist der erzeugte Glanz nicht waschpermanent. Bei der notwendigen thermischen Behandlung der Textilien, z.B. Kondensieren oder

Fixieren, entstehen Abluftprobleme durch freigesetztes Paraffin und Formaldehyd.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher auch, ein Verfahren zur Herstellung von Textilmaterialien mit waschpermanentem Glanz bereitzustellen, das folgenden Anforderungen genügt:

- die Anwendung soll ohne den Zusatz von organischen Lösungsmitteln und separaten Emulgatoren erfolgen;
- 10 - zur Anwendung sollen keine hohen Temperaturen notwendig sein;
- bei der Anwendung sollen keine Blockierungsmittel abgespalten werden müssen;
- 15 - die veredelten Textilmaterialien sollen darüber hinaus einen hohen Gebrauchswert aufweisen, insbesondere sollen sie ohne Glanzverlust waschbar sein;
- 20 - der waschpermanente Glanz soll ohne Paraffin- oder Formaldehydemissionen bei der thermischen Behandlung erzeugbar sein.

Demgemäß wurde die Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten für diesen Zweck gefunden.

- 25 Als Basis für die erfindungsgemäß verwendeten hydrophil modifizierten Polyisocyanate dienen übliche Diisocyanate und/oder übliche höher funktionelle Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5. Diese Komponenten können
- 30 alleine oder im Gemisch vorliegen.

Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat (1,6-Diisocyanato-hexan), Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, 35 Dodecamethylen-diisocyanat, Tetradecamethylen-diisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cyclaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanato-cyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie 40 aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Tolylendiisocyanat, Tetramethylxylendiisocyanat, p-Xylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 45 Diphenyl-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der ge-

nannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt werden hiervon aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

- 5 Als übliche höher funktionelle Polyisocyanate eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und
- 10 Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

Von besonderem Interesse sind übliche aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate der folgenden Gruppen:

- 15 (a) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich
- 20 insbesondere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Triisocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt
- 25 von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.
- (b) Uretioniendiisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Bei
- 30 Uretioniendiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.
- (c) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben
- 35 im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.
- 40 (d) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen wie
- 45 Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder

Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

- 5 (e) Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazinriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

- 10 (f) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Für die erfindungsgemäße Verwendung werden aliphatische Diisocyanate und aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate besonders bevorzugt.

15

Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate, die für die erfindungsgemäße Verwendung besonders bevorzugt werden, mit NCO-reaktiven Verbindungen

- 20 umgesetzt, die hydrophil machende Strukturelemente mit nicht-ionischen Gruppen oder mit polaren Gruppen, die nicht in Ionen Gruppen übergeführt werden können, enthalten. Dabei liegt das Diisocyanat bzw. Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat
25 noch freie NCO-Gruppen aufweist.

Als solche NCO-reaktive Verbindungen mit hydrophil machenden Strukturelementen kommen vor allem hydroxylgruppenterminierte Polyether der allgemeinen Formel I

30



in der

- 35 R^1 für C_1 - bis C_{20} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Glycidyl, Oxethyl, Phenyl, Tölyl, Benzyl, Furfuryl oder Tetrahydrofurfuryl steht,
40 X Schwefel oder insbesondere Sauerstoff bezeichnet,
A Propylen oder vor allem Ethylen bedeutet, wobei auch insbesondere blockweise gemischt ethoxylierte und propoxylierte Verbindungen auftreten können, und

45

n für eine Zahl von 5 bis 120, insbesondere 10 bis 25 steht,

in Betracht.

- 5 Hierbei handelt es sich besonders bevorzugt um auf C₁- bis C₄-Alkanol gestartete Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Polyether mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 7000, insbesondere 450 bis 1500.

- 10 Man kann aus den beschriebenen Diisocyanaten und/oder höher funktionalisierte Polyisocyanaten auch zuerst durch Umsetzung mit einem Unterschluß an Hydroxylgruppenterminierten Polyestern, an anderen Hydroxylgruppenterminierten Polyethern oder an Polyolen, z.B. Ethylenglykol, Trimethylolpropan oder Butandiol, Präpolymere erzeugen und diese Präpolymere dann anschließend oder auch gleichzeitig mit den Polyethern I im Unterschluß zu den hydrophil modifizierten Polyisocyanaten mit freien NCO-Gruppen umsetzen.

Es ist auch möglich, nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate aus Diisocyanat bzw. Polyisocyanat und Polyalkylenglykolen der Formel HO-(AO)_n-H, in der A und n die oben genannten Bedeutungen haben, herzustellen. Dabei reagieren beide endständigen OH-Gruppen des Polyalkylenglykols mit Isocyanat ab.

- 25 Die aufgezählten Arten nicht-ionisch hydrophil modifizierter Polyisocyanate sind in den Schriften DE-A 24 47 135, DE-A 26 10 552, DE-A 29 08 844, EP-A 0 13 112, EP-A 019 844, DE-A 40 36 927, DE-A 41 36 618, EP-B 206 059, EP-A 464 781 und EP-A 516 361 näher beschrieben.

- 30 Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in anionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate mit NCO-reaktiven Verbindungen umgesetzt, die hydrophil machende anionische Gruppen, insbesondere Säuregruppen wie Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen, enthalten. Dabei liegt das Diisocyanat bzw. Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen aufweist.

- 40 Als solche NCO-reaktiven Verbindungen mit anionischen Gruppen kommen vor allem Hydroxycarbonsäuren wie 2-Hydroxyessigsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 4-Hydroxybuttersäure oder Hydroxypivalinsäure sowie 2,2-Bis- und 2,2,2-Tris(hydroxymethyl)alkansäuren, 45 z.B. 2,2-Bis(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure, 2,2-Bis(hydroxymethyl)buttersäure oder 2,2,2-Tris(hydroxymethyl)essigsäure, in Betracht. Die Carboxyl-

8

gruppen können teilweise oder vollständig durch eine Base neutralisiert sein, um in einer wasserlöslichen oder wasser-dispergierbaren Form vorzuliegen. Als Base tritt hierbei vorzugsweise ein tertiäres Amin auf, welches bekanntermaßen gegenüber 5 Isocyanat inert ist.

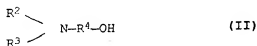
Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate können auch mit einer Mischung aus nicht-ionisch hydrophil modifizierenden und anionisch hydrophobil modifizierenden 10 den Verbindungen, welche nacheinander oder gleichzeitig zugegeben werden, umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Überschuß aus den Polyethern I und den beschriebenen Hydroxycarbonsäuren.

Die aufgezählten Arten anionisch hydrophil modifizierter Polyisocyanate sind in den Schriften DE-A 40 01 783, DE-A 41 13 160 und DE-A 41 42 275 näher beschrieben.

Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in kationisch hydrophil 20 modifizierte Polyisocyanate mit NCO-reaktiven Verbindungen umgesetzt, die chemisch eingebaute alkylisierbare oder protonierbare Funktionen unter Ausbildung eines kationischen Zentrums enthalten. Insbesondere sind solche Funktionen tertiäre Stickstoffatome, welche bekanntermaßen gegenüber Isocyanat inert sind und 25 sich leicht quaternieren oder protonieren lassen. Bei der Umsetzung von Diisocyanat bzw. Polyisocyanat mit diesen NCO-reaktiven Verbindungen liegen erstere im Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen aufweist.

30 Als derartige NCO-reaktive Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen kommen vorzugsweise Aminoalkohole der allgemeinen Formel II

35



40 in der

R^2 und R^3 lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_5 -Alkyl, bedeuten oder zusammen mit dem N-Atom einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der noch 45 ein O-Atom oder ein tertiäres N-Atom enthalten kann, insbesondere einen Piperidin-, Morpholin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Oxazolin- oder Dihydrooxazin-Ring, wobei

die Reste R^2 und R^3 noch zusätzlich Hydroxylgruppen, insbesondere jeweils eine Hydroxylgruppe, tragen können, und

- 5 R^4 eine C_2 - bis C_{10} -Alkylengruppe, insbesondere eine C_2 - bis C_6 -Alkylengruppe, die linear oder verzweigt sein kann, bezeichnet,

in Betracht.

10

Als Aminoalkohole II eignen sich vor allem N-Methyldiethanolamin, N-Methyl-di(iso)propanolamin, N-Butyldiethanolamin, N-Butyl-di(iso)propanolamin, N-Stearyldiethanolamin, N-Stearyl-di(iso)propanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Dime-

15

thyl(iso)propanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N,N-Diethyl(iso)propanolamin, N,N-Dibutylethanolamin, N,N-Dibutyl(iso)propanolamin, Triethanolamin, Tri(iso)propanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)morpholin, N-(2-Hydroxypropyl)morpholin, N-(2-Hydroxyethyl)piperidin, N-(2-Hydroxypropyl)piperidin,

20

N-Methyl-N'-(2-hydroxyethyl)piperazin, N-Methyl-N'-(2-hydroxypropyl)piperazin, N-Methyl-N'-(4-hydroxybutyl)piperazin, 2-Hydroxyethyl-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-oxazolin, 3-Hydroxypropyl-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-dihydrooxazin, 2-Hydroxypropyl-dihydrooxazin oder 3-Hydroxypropyl-dihydrooxazin.

25

Weiterhin kommen als derartige NCO-reaktive Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen vorzugsweise Diamine der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb

30



- 35 in der R^2 bis R^4 die oben genannten Bedeutungen haben und R^5 C_1 - bis C_6 -Alkyl bezeichnet oder mit R^2 einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, insbesondere einen Piperazin-Ring, bildet, in Betracht.

40

Als Diamine IIIa eignen sich vor allem N,N-Dimethyl-ethylen-diamin, N,N-Diethyl-ethylen-diamin, N,N-Dimethyl-1,3-diamino-2,2-dimethylpropan, N,N-Diethyl-1,3-propylen-diamin, N-(3-Amino-propyl)morpholin, N-(2-Aminopropyl)morpholin, N-(3-Amino-propyl)piperidin, N-(2-Aminopropyl)piperidin, 4-Amino-1-(N,N-di-

45

ethylamino)pentan, 2-Amino-1-(N,N-dimethylamino)propan,

2-Amino-1-(N,N-diethylamino)propan oder 2-Amino-1-(N,N-diethylamino)-2-methylpropan.

Als Diamine IIIB eignen sich vor allem N,N,N'-Trimethyl-ethylen-
5 diamin, N,N,N'-Triethyl-ethyldiamin, N-Methylpiperazin oder N-Ethylpiperazin.

Weiterhin können als NCO-reaktive Verbindungen auch Poly-
ether(poly)ole mit eingebauten tertiären Stickstoffatomen, die
10 durch Propoxylierung und/oder Ethoxylierung von Aminstickstoff
aufweisenden Startermolekülen herstellbar sind, eingesetzt
werden. Derartige Polyether(poly)ole sind beispielsweise die
Propoxylierungs- und Ethoxylierungsprodukte von Ammoniak,
Ethanolamin, Diethanolamin, Ethyldiamin oder N-Methylanilin.

15 Andere verwendbare NCO-reaktive Verbindungen sind tertiäre Stick-
stoffatome aufweisende Polyester- und Polyamidharze, tertiäre
Stickstoffatome aufweisende urethangruppenhaltige Polyole sowie
tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyhydroxypropylacrylate.

20 Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten
Polyisocyanate können auch mit einer Mischung aus nicht-ionisch
hydrophil modifizierenden und kationisch hydrophil modifizieren-
den Verbindungen, welche nacheinander oder gleichzeitig zugegeben
25 werden, umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Unterschluß aus
den Polyethern I und den Aminoalkoholen II oder den Diaminen IIIa
bzw. IIIB. Auch Mischungen aus nicht-ionisch hydrophil modifizie-
renden und anionisch hydrophil modifizierenden Verbindungen sind
möglich.

30 Die aufgezählten Arten kationisch hydrophil modifizierter Poly-
isocyanate sind in den Schriften DE-A 42 03 510 und EP-A 531 820
näher beschrieben.

35 Der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten hydrophil modifizier-
ten Polyisocyanate an hydrophil machenden Komponenten, die über
ihre NCO-reaktiven Gruppen mit den beschriebenen Diisocyanaten
und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanaten zu den vorlie-
genden Produkten reagiert haben, beträgt in der Regel 0,1 bis
40 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis
20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Produktes. Wenn es sich um
rein nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate handelt,
beträgt dieser Gehalt in der Regel 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise
3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, handelt es sich
45 dagegen um rein anionisch oder kationisch hydrophil modifizierte
Polyisocyanate, beträgt dieser Gehalt in der Regel 0,1 bis

11

10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 3 Gew.-%.

Bezogen auf die Menge an freien NCO-Gruppen im vorliegenden

- 5 Produkt beträgt der Anteil an hydrophil machenden Komponenten in der Regel 0,5 bis 300 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 200 Gew.-%, insbesondere 5 bis 120 Gew.-%. Wenn es sich um rein nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate handelt, beträgt dieser Anteil in der Regel 5 bis 300 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis
- 10 200 Gew.-%, insbesondere 30 bis 120 Gew.-%, handelt es sich dagegen um rein anionisch oder kationisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate, beträgt dieser Anteil in der Regel 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%.

15

Da die genannten hydrophil modifizierten Polyisocyanate in wäßrigen Medien eingesetzt werden können, ist für eine ausreichende Dispergierbarkeit der Polyisocyanate zu sorgen. Vorzugsweise wirken innerhalb der Gruppe der beschriebenen hydrophil mo-

20 difizierten Polyisocyanate bestimmte Umsetzungsprodukte aus Di- bzw. Polyisocyanate und hydroxylgruppenterminierten Polyethern (Polyetheralkoholen) wie die Verbindungen I als Emulgatoren für diesen Zweck.

- 25 Als Bindemittel in den Pigmentfärbeflotten bei Ausführungsform (i) eignen sich insbesondere Polyacrylate oder Polyurethane oder Mischungen hieraus. Als Polyacrylate kommen hierbei beispielsweise Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, Copolymerisate aus Acryl- oder Methacrylsäure und Acryl- oder Methacryl-
- 30 säureestern, Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure und Copolymerisate aus Acrylamid und Hydroxyalkylacrylaten in Betracht. Als Polyurethane kommen hierbei beispielsweise solche, wie sie in der DE-A 26 45 779 und der US-A 4 092 286 beschrieben sind, in Betracht.

35

Als Pigmente oder Pigmentfarbstoffe eignen sich prinzipiell alle unlöslichen anorganischen und organischen farbigen Substanzen, die üblicherweise als Pigmente verwendet werden. Derartige Pigmentfarbstoffe können beispielsweise dem Colour Index (C.I.) ent-

- 40 nommen werden. Beispiele sind Pigmentgelb C.I. 21108, Pigmentviolett C.I. 60005, Pigmentorange C.I. 21115, Pigmentrot C.I. 12370, Kupferphthalocyaningrün, Pigmentorange C.I. 71105, Kupferphthalocyaninblau C.I. 74160, Phthalocyaningrün C.I. 74260, Pigmentrot C.I. 12385, Pigmentrot C.I. 146 und Pigmentgelb C.I. 20040; es
- 45 können auch Titandioxid oder Ruß als Pigmente verwendet werden.

Übliche Hilfsmittel in Pigmentfärbeflotten sind im wesentlichen Netzmittel, Antimigrationsmittel, Prozeßhilfsmittel wie Antiwalzenbelagsmittel, Entschäumer und gegebenenfalls Knitterfestmittel mit zugehörigen Katalysatoren. Verdickungsmittel, wie sie üblicherweise in Textildruckpasten eingesetzt werden, werden nicht mitverwendet.

Die genannten wäßrigen Pigmentfärbeflotten enthalten üblicherweise:

- 10
 - 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% Pigmente, bezogen auf die trockenen Pigmente,
 - 0,05 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% Bindemittel,
- 15
 - 0,01 bis 10 Gew.-% vorzugsweise 0,05 bis 7 Gew.-% erfindungsgemäße Vernetzer sowie
 - die genannten Hilfsmittel in den hierfür üblichen Mengen.

- Die flüssige Phase in diesen Färbeflotten ist in der Regel rein wäßrig, es können aber auch Mischungen von Wasser mit wassermischbaren organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, z.B. Ethanol oder Isopropanol, Dioxan, Glykolen oder Glykolethern eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich auch Mischungen aus Wasser und Ethylacetat, Aceton, Methylethylketon, Kohlensäureestern wie
- 25 Diethylcarbonat, 1,2-Ethylencarbonat oder 1,2-Propylencarbonat sowie Lactonen wie β -Propiolacton, γ -Butyrolacton oder ϵ -Caprolacton verwenden. Der Wassergehalt bzw. der Gehalt an Mischungen von Wasser mit wassermischbaren organischen Lösungsmitteln liegt üblicherweise bei ca. 45 bis ca. 99 Gew.-%.

- 30
 - Als Textilmaterialien werden bei Ausführungsform (i) insbesondere Baumwollgewebe sowie Rohgarne und vorbehandelte Garne aus cellulosischen, synthetischen und Mischfasern eingesetzt. Derartige Garne bezeichnet man auch als Kettgarne.

- 35
 - Zum Herstellen von Geweben aus Garnen müssen die Kettfäden geschlichtet werden, um Fadenbrüche während des Webprozesses und Maschinenstillstandes zu vermeiden. Eingesetzt werden hierzu vor allem Stärken, modifizierte Stärke, Polyacrylate, Polyvinyl-
- 40 alkohol, Polyester und deren Mischungen miteinander. Die Schlichte wird vor dem Weben auf die Kettfäden aufgebracht und nach dem Weben wieder entfernt. Dabei entstehen große Mengen an Abwasser, das gereinigt werden muß. Soll der Faden bunt sein, muß er zuerst nach den üblichen Methoden der Technik vorbehandelt,
- 45 d.h. gereinigt werden. Anschließend wird mit einem der üblichen Färbeverfahren gefärbt. Im Falle von cellulosischen Fäden geschieht dies u.a. mit Direkt-, Reaktiv- und Küpenfarbstoffen. Bei

13

den gängigen Färbeverfahren fällt ebenfalls meist viel Abwasser an, welches mit Farbstoffen, Hilfsmitteln und Chemikalien belastet ist und gereinigt werden muß.

- 5 Die Gewebeerstellung und die Färbung werden in der Regel von verschiedenen Firmen durchgeführt. Bei der Denimherstellung sind Färben und Schlichten in einem Betrieb vereint. Hierbei wird das Kettgarn zuerst mit Indigo gefärbt und anschließend geschlichtet.
- 10 Beim Herstellen von Buntgeweben mit gefärbten Garnen sind in der Regel drei Prozessschritte (Vorbehandlung, Färbung, Schlichtung) nötig, bei denen erhebliche Mengen an behandlungsbedürftigem Abwasser erzeugt werden.
- 15 Somit war es auch Aufgabe der vorliegenden Erfindung, bei Kettgarn-Färbungen mit Pigmenten Abwasser zu vermeiden und den Schlichte- und Färbeprozess in einem Verfahrensschritt zu vereinigen und gegebenenfalls auch den Vorbehandlungsschritt einzusparen. Dieses Ziel wurde durch die vorliegende Erfindung erreicht.

- Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Kombination aus hydrophil modifizierten Polyisocyanaten, den beschriebenen Bindemitteln und den genannten Pigmenten werden die Rohgarne oder vorbe-
- 25 handelten Garne üblicherweise direkt mit dieser Kombination behandelt und damit gleichzeitig gefärbt, danach findet der Webvorgang und der Longvorgang statt; auf separates Schlichten und Entschlichten nach Weben und Sengen kann verzichtet werden. Durch den Fortfall der separaten Garnvorbehandlungs- und Färbestufe
- 30 fallen praktisch keine Abwasserprobleme an.

- Im Vergleich zu den üblichen Schlichtemitteln werden bei der erfindungsgemäßen Verwendung in der Regel bessere Web-Nutzeffekte erreicht. Die Echtheiten der Färbungen sind im Falle von Baum-
- 35 wolle vergleichbar (wenn nicht besser) denen von küpen- oder reaktivgefärbten Geweben, die als besonders echt bekannt sind. Während bei Mischgarn meist zwei unterschiedliche Farbstoffklassen gebraucht werden, genügt nach dem beschriebenen Verfahren Pigmentfarbstoff allein in allen Fällen. Außerdem ist für das Garn
- 40 keine Vorbehandlung nötig; das Rohgarn kann direkt verarbeitet werden.

- Überraschenderweise läßt sich mit diesem Verfahren auch eine Ringfärbung erzeugen, die Voraussetzung für einen Wash-out-Effekt
- 45 ist, wie er von indigogefärbten Geweben bekannt ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch wäßrige Pigmentfärbeflotten zur Einfärbung von Textilien, welche neben Pigmenten, Bindemitteln, Wasser und üblichen Hilfsmitteln 0,01 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer hydrophil modifizierter Polyisocyanate als Vernetzer enthalten.

Die erfindungsgemäße Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten führt zu tiefen Färbungen mit hohen Wasch- und Reibechtheiten. Es treten durch den Vernetzer keine Geruchsbelästigungen bei der gefärbten Ware auf. Wegen der Abwesenheit von Formaldehyd in den verwendeten Vernetzern können Probleme der Gesundheitsgefährdung und der Gefährdung der Umwelt weitgehend ausgeschlossen werden.

Die erzielten guten Ergebnisse sind um so überraschender, da zu erwarten war, daß Isocyanate sich in dem verwendeten wäßrigen Milieu rasch zersetzen. Trotzdem weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanate in der wäßrigen Färbeflotte eine Topfzeit von mehreren Stunden auf, d.h. die vorliegenden Polyisocyanat-Dispersionen sind im Rahmen der üblichen Verarbeitungsdauer stabil. Von einer Dispersion wird gesagt, daß sie stabil ist, wenn ihre Komponenten ineinander dispergiert bleiben, ohne daß sie sich in einzelne Schichten trennen. Mit dem Ausdruck "Topfzeit" ist die Zeit gemeint, während der die Dispersionen verarbeitbar bleiben, bevor sie gelieren und abbinden. Wäßrige Isocyanat-Dispersionen gelieren und binden ab, weil eine Reaktion zwischen dem Wasser und dem Isocyanat stattfindet, wobei ein Polyharnstoff entsteht.

Die beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanate eignen sich bei der Ausführungsform (ii) prinzipiell zur Veredlung jeglicher Textilmaterialien natürlicher oder synthetischer Herkunft, beispielsweise Textilmaterialien aus Baumwolle, regenerierter Cellulose, Polyester-, Polyurethan-, Polyester-, Polycarbonat-, Polyacrylnitril- oder Polypropylenfasern oder aus Mischungen dieser Materialien. Die erfindungsgemäße Behandlung verleiht den Textilmaterialien insbesondere Knitterfestigkeit und Scheuerfestigkeit sowie Formständigkeit. Außerdem weisen sie nach der Behandlung einen annehmbar trockenen, nicht klebenden Griff auf, der sich durch Lagerung nicht mehr ändert.

Ganz besonders vorteilhaft kann man die beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanate zur Veredlung von proteinhaltigen Textilmaterialien, d.h. keratinfaserhaltigen Textilmaterialien, verwenden. Hier kommen beispielsweise Textilien aus Alpaca, Angora, Kanarienvogel, Kaschmir, Huarizo, Lama, Misti, Mohair, Suri, Vikuma, Siam und vor allem aus Schafwolle in Betracht. Außerdem

- kann das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren auch bei proteinhaltigen Materialien, die mit nicht proteinhaltigen Materialien vermischt sind, durchgeführt werden, z.B. bei verschiedenen Fasergemischen aus synthetischen und Naturfasern. Auch können
- 5 Textilien behandelt werden, die als mehrlagige Textilgüter vorliegen, wobei das proteinhaltige Material an ein Material aus beispielsweise Acetat, Reyon oder Nylon gebunden ist. Die dermaßen behandelten proteinhaltigen Textilmaterialien zeigen bei der Wäsche fast keine Neigung zur Schrumpfung mehr und sind weitgehend knitterfrei ("Wash and Wear"-Wolle). Das erfindungsgemäße
- 10 Behandlungsverfahren eignet sich bei wollenem Textilmaterial zu einer Filzfreiausrüstung.

- Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren läßt sich nicht nur bei
- 15 den genannten Textilmaterialien in Form von Meterware oder Fertigware anwenden, sondern auch in vielen Fällen bei der Faser- oder Garnform dieser Materialien.

- Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren wird in der Regel so durchgeführt, daß die beschriebenen wäßrigen Dispersionen der hydrophil modifizierten Polyisocyanate, welche üblicherweise auf einen pH-Wert von 3 bis 6, insbesondere 4 bis 6, eingestellt worden sind, auf das Textilmaterial, beispielsweise durch Aufpflatschen, Aufsprühen, Imprägnieren oder Ausziehen aus langer
- 25 Flotte aufgebracht werden. Beim Imprägnieren kann man sich vorteilhafterweise eines Foulards bedienen, überschüssige Dispersion wird nach dem Foulardieren normalerweise abgequetscht. Anschließend an das Aufbringen der Dispersion wird das Textilmaterial normalerweise bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 90 bis
- 30 110°C, getrocknet. Man kann das Textilmaterial anschließend noch für eine geeignete Zeitdauer, beispielsweise 1 bis 30 Stunden, bei Raumtemperatur verweilen lassen, bevor man es mit Wasser von Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, etwa bis 50°C, wäscht (sült). Das Waschen kann auch je nach Art des Textil-
- 35 materials vor dem Trocknen erfolgen. Bei der erfindungsgemäßen Behandlung von wollenem Textilmaterial begünstigt eine Vorbehandlung mit Oxidationsmitteln wie Aktivchlor oder Persulfat oder mit Enzymen oder durch elektrische Entladung die Wirkung der beschriebenen Dispersionen. Die Menge der hydrophil modifizierten
- 40 Polyisocyanate (Wirksubstanz) beträgt in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Textilmaterials.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch wäßrige
- 45 Dispersionen zur Veredelung von Textilmaterialien, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind und 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis

10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-% eines oder mehrerer hydrophil modifizierter Polyisocyanate enthalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren erhält man

- 5 veredelte Textilmaterialien mit einem hohen Gebrauchswert, insbesondere einem sehr geringen Grad an Schrumpfung (Krumpf) nach der Wäsche. Die hierzu eingesetzten wäßrigen Dispersionen der beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanate sind im wesentlichen frei von unerwünschten organischen Lösungsmitteln und
- 10 separaten Emulgatoren, die emulgierende Wirkung der eingesetzten Polyisocyanate alleine ist ausreichend für die Anwendung. Auch werden die Anwendung hoher Temperaturen bei der Behandlung und die Anwendung von Blockierungsmitteln abspaltenden Polymer-
- 15 dispersionen vermieden.

- 15 Die erzielten guten Ergebnisse sind um so überraschender, da zu erwarten war, daß Isocyanate sich in dem verwendeten wäßrigen Milieu rasch zersetzen. Trotzdem weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanate in der wäßrigen Flotte eine Topfzeit von
- 20 mehreren Stunden auf, d.h. die vorliegenden Polyisocyanat-Dispersionen sind im Rahmen der üblichen Verarbeitungsdauer stabil.

Die beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanate werden bei Ausführungsform (iii) für den beschriebenen Zweck in vielen

- 25 Fällen in unverdünnter, d.h. in nicht dispergierter oder nicht gelöster Form eingesetzt. In anderen Fällen werden sie erst im Textilbehandlungsbad, z.B. im Färbebad dispergiert oder emulgiert, d.h. unmittelbar vor dem Kontakt mit dem zu behandelnden Textilmaterial.

- 30 Als Textilmaterialien, die mit waschpermanentem Glanz versehen werden sollen, können prinzipiell jegliche Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft verwendet werden, beispielsweise cellulosische Materialien, d.h. Textilien aus Baumwolle oder auch
- 35 aus regenerierter Cellulose, Materialien aus Polyamid-, Polyurethan-, Polyester-, Polycarbonat-, Polyacrylnitril- oder Polypropylenfasern oder keratinfaserhaltige Textilmaterialien wie Schafswolle sowie Mischungen der genannten Materialien. Bevorzugt wird für die erfindungsgemäße Verwendung jedoch cellulosisches
- 40 oder cellulosehaltiges Textilmaterial.

- Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft nicht nur die genannten Textilmaterialien in Form von Meterware oder Fertigware, sondern
- 45 auch in vielen Fällen die Faser- oder Garnform dieser Materialien.

Die erfindungsgemäße Herstellung von Textilmaterialien mit waschpermanentem Glanz wird in der Regel so durchgeführt, daß das zu behandelnde Material mit den beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanaten und einer üblichen für diesen Zweck geeigneten Polymerdispersion, vorzugsweise einer üblichen Polyurethandispersion, insbesondere einer Polyesterpolyurethandispersion, mittels gängiger Auftragstechniken behandelt wird. Die verwendete Polymerdispersion trägt normalerweise keine mit dem Textilmaterial reagierenden Gruppen. Das Gew.-Verhältnis von Polymerdispersion zu hydrophil modifizierten Polyisocyanaten beträgt, bezogen auf die eingesetzten reinen Polymergehalte, in der Regel 20:1 bis 1:1, insbesondere 10:1 bis 1,5:1, vor allem 7:1 bis 2:1.

Die Erzeugung des Glanzes erfolgt zweckmäßigerweise durch Pressen, Kalandern, Prägen oder verwandte Techniken. Insbesondere die Verwendung von Kalandern, speziell von Chintzkalandern, hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Chintzkalander sind Friktionsskalander, d.h. die obere glatte, hochglanzpolierte und heizbare Walze hat eine höhere Umdrehungsgeschwindigkeit als die darunterliegende Weichwalze. Durch die Friktionswirkung (Druck- und Bügelwirkung) erhält die Ware hohen Glanz. Oft läuft unter der Weichwalze noch eine dritte Walze, die die Weichwalze kühlt.

Die Menge an hydrophil modifiziertem Polyisocyanat beträgt bei der erfindungsgemäßen Verwendung in der Regel 0,01 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 20 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Textilmaterials.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung der beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanate erhält man Textilmaterialien mit hochwaschpermanentem Glanz, welcher nicht nur waschbeständig unter den üblichen Bedingungen für die Textilwäsche in wäßriger Flotte sondern meist auch chemisch reinigungsbeständig ist. Normalerweise werden bei der chemischen Reinigung die oleophilen Anteile auf oder in den Textilien herausgelöst, was den Verlust des Glanzes zur Folge hat.

Weiterhin sind die so hergestellten Textilien normalerweise paraffin- und formaldehydfrei und bergen keine ökologischen Probleme durch Ausdünstungen in sich.

Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich stets auf das Gewicht.

18

Beispiele zu Ausführungsform (i)

Beispiel A (zum Vergleich)

5 Baumwollgewebe mit einem Gewicht von ca. 120 g/m² wurde mit einer vernetzfreien wäßrigen Pigmentfärbeflotte der folgenden Zusammensetzung imprägniert:

- 10 % Pigmentrot C.I. 146
- 10 - 15 % eines üblichen Polyurethans als Bindemittel (Perapret® PU der Fa. BASF)
- Entschäumer, Netzmittel, Antiwalzenbelagsmittel und Antimigrationsmittel in den hierfür üblichen Mengen
- Rest zu 100 % Wasser.

15

Die Flottenaufnahme wurde durch den Abquetschdruck auf 60 % begrenzt. Anschließend wurde bei 100 bis 120°C getrocknet und für 1 bis 3 Minuten bei ca. 180°C fixiert.

20 Beispiel B (zum Vergleich)

Die Färbung wurde mit der gleichen Flotte wie in Beispiel A wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß die Flotte zusätzlich 3 % Methylolmelamin und 0,5 % Ammoniumnitrat als Katalysator ent-

25 hielt.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Die Färbung wurde mit der gleichen Flotte wie in Beispiel A wie-

30 derholt, nur mit dem Unterschied, daß die Flotte zusätzlich 3 % eines nicht-ionisch hydrophil modifizierten Polyisocyanats enthielt, das nach folgender Herstellvorschrift (gemäß Beispiel 8 der DE-A 40 36 927) erhalten worden war:

- 35 Zu 150 g (0,3 mol) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionalen Polyethylenoxid-Polyethers mit einem Molekulargewicht von 500 g/mol wurden bei 60°C 25 g (0,15 mol) Hexamethylen-diisocyanat gegeben und 30 min gerührt. Nach dieser Zeit betrug der NCO-Gehalt <0,05 %. Dann wurde auf 30°C gekühlt und es wurden 900 g
- 40 eines Biuretpolyisocyanats auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, welches im wesentlichen aus N,N',N''-Tris-(6-isocyanato-hexyl)-biuret und dessen höheren Homologen bestand, mit einem NCO-Gehalt von 21,9 %, einem Gehalt an monomeren Hexamethylen-diisocyanat von weniger als 0,5 %, einer Viskosität bei 23°C von
- 45 2,9 Pas und einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,3 einge-

19

rührt. Nach Abkühlen erhielt man ein klares Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,1 % und einer Viskosität bei 23°C von 3900 mPas.

- Die Prüfung der Reibechtheiten der drei erhaltenen Färbungen
- 5 wurde nach AATCC DIN 54 021 durchgeführt. Dabei erhielt die Färbung aus Beispiel A die Note 2, die Färbung aus Beispiel B die Note 3 und die Färbung aus Beispiel 1 die Note 4 (Benotungsskala: 1 = sehr schlecht bis 5 = sehr gut). Das gefärbte Gewebe aus Beispiel B wies einen unangenehmen "fischartigen" Geruch auf, das
- 10 gefärbte Gewebe aus Beispiel 1 war geruchlos.

- Wurde anstelle von Baumwollgewebe übliches Rohgarn (nicht vorbehandelt) aus Baumwolle verwendet, wobei ein Kondensationsschritt gemäß Beispiel A (180°C für 1-3 min) nicht erforderlich war,
- 15 hielt man ein Kettgarn, das seine optimalen Echtheiten nach 2 Tagen erreichte und sich dann problemlos verweben ließ.

Beispiele zu Ausführungsform (ii) und (iii)

- 20 Synthesebeispiele für die Ausführungsformen (ii) und (iii)

Polyisocyanat 1 (nichtionisch modifiziert)

- 1000 g eines durch Trimerisierung eines Teiles der Isocyanat-
- 25 gruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanatgruppen aufweisendes Polyisocyanats, welches im wesentlichen aus Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen bestand, mit einem NCO-Gehalt von 22,2 %, einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von weniger als 0,3 %, einer Viskosität bei 23°C
- 30 von 1,9 Pas und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3 wurden auf 50°C erhitzt. Dazu gab man 80,8 g eines auf 50°C erhitzten monofunktionellen, auf n-Butanol gestarteten Polyethylenoxid-Polyethers mit einem Molgewicht von 1120 g/mol. Man erwärmte auf 110°C und rührte 2,5 h. Nach Abkühlen erhielt man ein klares
- 35 Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,9 % und einer Viskosität bei 23°C von 2700 mPas.

Polyisocyanat 2 (nichtionisch modifiziert)

- 40 Zu 150 g (0,3 mol) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxid-Polyethers mit einem Molekulargewicht von 500 g/mol wurden bei 60°C 25 g (0,15 mol) Hexamethylen-diisocyanat gegeben und 30 min gerührt. Nach dieser Zeit betrug der NCO-Gehalt < 0,05 %. Dann wurde auf 30°C gekühlt und es wurden
- 45 900 g eines Biuretpolyisocyanats auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, welches im wesentlichen aus N,N',N''-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und dessen höheren Homologen bestand, mit

20

einem NCO-Gehalt von 21,9 %, einem Gehalt an monomerem Hexamethylendiisocyanat von weniger als 0,5 %, einer Viskosität bei 23°C von 2,9 Pas und einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,3 eingebracht. Nach Abkühlen erhielt man ein klares Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,1 % und einer Viskosität bei 23°C von 3900 mPas.

Polyisocyanat 3 (nichtionisch/kationisch modifiziert)

- 600 g eines durch Trimerisierung eines Teiles der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanatgruppen aufweisendes Polyisocyanurats, welches im wesentlichen aus Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen bestand, mit einem NCO-Gehalt von 22,2 %, einem Gehalt an monomeren Diisocyanat von weniger als 0,3 %, einer Viskosität bei 23°C von 1,9 Pas und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3 wurden auf 50°C erhitzt. Dazu gab man 100 g eines auf 50°C erhitzten monofunktionellen, auf Methanol gestarteten Polyethylenoxid-Polyethers mit einem Molgewicht von 500 g/mol. Man erwärmte auf 110°C und rührte 1 h. Dann setzte man 7,9 g (0,1 mol) Dimethylethanolamin zu und rührte nochmals 1 h. Nach Abkühlen erhielt man ein klares Harz mit einem NCO-Gehalt von 15,0 % und einer Viskosität bei 23°C von 9000 mPas.

Polyisocyanat 4 (kationisch modifiziert)

- 600 g eines durch Trimerisierung eines Teiles der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanatgruppen aufweisendes Polyisocyanurats, welches im wesentlichen aus Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen bestand, mit einem NCO-Gehalt von 22,2 %, einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von weniger als 0,3 %, einer Viskosität bei 23°C von 1,9 Pas und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3 wurden auf 50°C erhitzt. Dazu gab man 7,9 g (0,1 mol) Dimethylethanolamin zu und rührte 1 h. Nach Abkühlen erhielt man ein klares Harz mit einem NCO-Gehalt von 19,55 % und einer Viskosität bei 23°C von 4700 mPas.

Anwendungsbeispiele für die Ausführungsform (ii)

40 Beispiel 2

Ausrüsten von Wollgewebe durch Foulardieren

- Je 50 g der Polyisocyanate nach Herstellvorschriften 1 bis 4 wurden mit 50 g einer 2%igen wässrigen Schwefelsäurelösung emulgiert, dann wurde mit kaltem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Mit dieser Emulsion wurde ein Stück Wollgewebe mittels eines Labor-

21

- foulards imprägniert und dabei auf 8 % Flottenaufnahme abgequetscht. Danach wurde das Gewebe bei 100°C getrocknet. Nach einer Verweilzeit von 24 h wusch man das Gewebe nach Testmethode 31 des International Wool Secretariat (IWS-TM 31) und beurteilte visuell die Verfilzung und durch Messen einer markierten Fläche die Schrumpfung.

	Substrat	Verfilzen	Krumpf (Fläche)
10	unbehandelt	ja	60 %
	Polyisocyanat 1	nein	4 %
	Polyisocyanat 2	nein	3 %
	Polyisocyanat 3	nein	5 %
15	Polyisocyanat 4	nein	6 %

Beispiel 3

Ausrüstung von Stranggarn durch Ausziehen

- 20 10 kg gefärbtes Garn aus reiner Wolle in Form von Strängen wurde in einem Färbeapparat zunächst mit 5 % eines Kaliumperoxomonosulfats in handelsüblicher Konzentration (4,5 % Aktivsauerstoff) vorbehandelt. Nach der Oxidation erfolgte eine Behandlung mit 5 %
- 25 Natriumsulfit. Danach wurde mit Polyisocyanaten der Herstellvorschriften 1 bis 4 behandelt. Die Anwendungsmenge betrug 2 % Wirksubstanz (bezogen auf das Wollgewicht: 200 g Wirksubstanz). Die Polyisocyanate wurden mit verdünnter Schwefelsäure voremulgiert, mit kaltem Wasser verdünnt und dann in den Apparat gegeben. Man
- 30 behandelte 30 min bei 25°C und alternierender Flottenzirkulation. Abschließend wurde das Garn zentrifugiert und bei 100°C getrocknet. Am nächsten Tag wurde aus dem Garn gemäß IWS-TM 31 ein normgerechtes Strickstück gefertigt und dieses auf Verfilzung und Schrumpfung beim Waschen geprüft.

35

	Substrat	Verfilzen	Krumpf (Fläche)
	unbehandelt	ja	58 %
	nur Peroxosulfat	ja	31 %
40	Polyisocyanat 1	nein	4 %
	Polyisocyanat 2	nein	4 %
	Polyisocyanat 3	nein	6 %
	Polyisocyanat 4	nein	5 %

45

22

Beispiel 4

Ausrüstung von Strickteilen durch Ausziehen

- 5 16 kg Strickteile aus gefärbtem, wollenem Strickgarn (Shetland-Pullover) wurden in einer Haspelkufe mit 500 l Inhalt zuerst mit 3 % Dichlorisocyanat chloriert, dann mit 2 % Natriummetabisulfit entchlort und danach gespült. Sodann wurde mit je 1,8 % der Polyisocyanate (Wirksubstanz) nach Herstellvorschriften 1 bis 4 bei
- 10 pH 5 30 min lang bei 30°C behandelt. Ohne zu spülen wurden die Pullover zentrifugiert und in einem Tumbler bei 90°C getrocknet. Ihre Waschbeständigkeit wurde gemäß IWS-TM 31 geprüft.

15	Substrat	Verfilzen	Krumpf (Fläche)
	unbehandelt	ja	52 %
	nur chloriert und entchlort	teilweise	28 %
	Polyisocyanat 1	nein	4 %
20	Polyisocyanat 2	nein	3 %
	Polyisocyanat 3	nein	5 %
	Polyisocyanat 4	nein	7 %

25 Beispiel 5

Ausrüstung von Wollkammzug in der Lisseuse

Kontinuierliche Verfahren der Filzfreiausrüstung von Wollkammzug

- 30 arbeiten üblicherweise in den hintereinandergeschalteten Stufen: Oxidation-Reduktion-Polymerauftrag-Trocknung. Die erforderliche Anlage ist eine "Lisseuse", die aus 4 oder mehr Bädern besteht und durch die 24 bis 40 Kammzugbänder nebeneinander hindurchlaufen. Oft ist ein Foulard für die Oxidation davorgestellt.
- 35 Zur Imitation einer solchen Behandlung wurde Wollkammzug zuerst mit 100 g/l Kaliumperoxomonosulfat handelsüblicher Konzentration bei pH 5 mit 80 % Flottenaufnahme behandelt. Anschließend wurde mit 50 g/l Natriumsulfit behandelt. Der mit Peroxysulfat und Sulfit behandelte Kammzug wurde getrocknet und dann mit 50 g/l der
- 40 Polyisocyanate 1 bis 4 (100%ig gerechnet) bei 80 % Flottenaufnahme foulardiert. Die aufgetragene Polymermenge betrug somit 4 %. Abschließend wurde mit kaltem Wasser gespült und dann getrocknet. Der Kammzug wurde versponnen zu einer Garnfeinheit
- 45 Nm 32/2 und wie in Beispiel 2 angegeben verstrickt und geprüft.

23

	Substrat	Verfilzen	Krumpf (Fläche)
	unbehandelt	ja	55 %
	Polyisocyanat 1	nein	12 %
5	Polyisocyanat 2	nein	10 %
	Polyisocyanat 3	nein	14 %
	Polyisocyanat 4	nein	14 %

10 Anwendungsbeispiel für die Ausführungsform (iii)

Beispiel 6

15 Baumwollgewebe wurde auf einen Chintzkalander bei 190°C und 250 dN/cm (Stahlwalze/Polyamidwalze) mit einer Mischung aus einem handelsüblichen Polyesterpolyurethan (60 g/l, als 40 %ige Disper-

20 sion; Perapret® PU der Fa. BASF Aktiengesellschaft) und dem hydrophil modifizierten Polyisocyanat 1 aus den obigen Synthesebeispielen (10 g/l im Bad) imprägniert. Die Menge an hydrophil modifizierten Polyisocyanat betrug dabei 0,6 %, bezogen auf das Gewicht des trockenen Textilmaterials. Die Flottenaufnahme der Mischung betrug 60 %. Anschließend wurde das Gewebe bei 110°C auf ca 10 % Restfeuchte getrocknet.

25 Der erzeugte Glanz auf dem Gewebe bleibt nach einer üblichen Textilwäsche voll erhalten.

30 Zum Vergleich wurde gleiches Baumwollgewebe unter gleichen Bedingungen mit einer handelsüblichen Rindertalgdispersion oder Parafindispersion (40 g/l, als 35 %ige Dispersion) imprägniert und getrocknet. Der erzeugte Glanz verschwand nach einer üblichen Textilwäsche.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten in
 5 Textilbereich
 - (i) als Vernetzer für in wäßrigen Pigmentfärbeflotten zur
 Einfärbung von Textilien eingesetzte Bindemittel,
 - 10 (ii) in Form von wäßrigen Dispersionen, welche im wesentli-
 chen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren
 Emulgatoren sind, zur Veredlung von Textilmaterialien
 oder
 - 15 (iii) zur Herstellung von Textilmaterialien mit waschperma-
 nentem Glanz.
2. Verwendung nach Anspruch 1 von hydrophil modifizierten Poly-
 isocyanaten auf Basis von aliphatischen Diisocyanaten und
 20 aliphatischen höher funktionellen Polyisocyanaten.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 von nicht-ionisch hydrophil
 modifizierten Polyisocyanaten.
- 25 4. Verwendung nach Anspruch 3 von nicht-ionisch hydrophil
 modifizierten Polyisocyanaten, welche hydroxylgruppen-
 terminierte Polyether der allgemeinen Formel I

$$R^1-X-(AO)_n-H \quad (I)$$
 30 in der

R¹ für C₁- bis C₂₀-Alkyl oder C₂- bis C₂₀-Alkenyl, Cyclo-
 pentyl, Cyclohexyl, Glycidyl, Oxethyl, Phenyl, Toly,
 35 Benzyl, Furfuryl oder Tetrahydrofurfuryl steht,
 X Schwefel oder Sauerstoff bezeichnet,
 A Propylen und/oder Ethylen bedeutet und
 n für eine Zahl von 5 bis 120 steht,

- 40 eingebaut enthalten.
- 5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4 gemäß Ausführungs-
 form (i), wobei als Bindemittel Polyacrylate und/oder Poly-
 urethane eingesetzt werden.

25

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5 gemäß Ausführungsform (i), wobei als Textilmaterial Baumwollgewebe oder Rohgarne oder vorbehandelte Garne aus cellulosischen, synthetischen oder Mischfasern eingesetzt werden.
- 5
7. Verfahren zur Einfärbung von Textilien in wäßrigen Pigmentfärbeflotten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzer für die hierbei eingesetzten Bindemittel hydrophil modifizierte Polyisocyanate verwendet.
- 10
8. Wäßrige Pigmentfärbeflotten zur Einfärbung von Textilien, enthaltend neben Pigmenten, Bindemitteln, Wasser und üblichen Hilfsmitteln 0,01 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer hydrophil modifizierter Polyisocyanate als Vernetzer.
- 15
9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4 gemäß Ausführungsform (ii) zur Veredlung von proteinhaltigen Textilmaterialien.
- 10
10. Verfahren zur Veredlung von Textilmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu hydrophil modifizierte Polyisocyanate in Form von wäßrigen Dispersionen, welche im wesentlichen frei von Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind, verwendet.
- 20
11. Wäßrige Dispersionen zur Veredlung von Textilmaterialien, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind, enthaltend 0,01 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer hydrophil modifizierter Polyisocyanate.
- 25
12. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4 gemäß Ausführungsform (iii) zur Herstellung von cellulosischem oder cellulosehaltigem Textilmaterial mit waschpermanentem Glanz.
- 30
13. Verfahren zur Herstellung von Textilmaterialien mit waschpermanentem Glanz, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu hydrophil modifizierte Polyisocyanate verwendet.
- 35

40

45

Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten im Textilbereich

5 Zusammenfassung

Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten im Textilbereich

- 10 (i) als Vernetzer für in wäßrigen Pigmentfärbeflotten zur Einfärbung von Textilien eingesetzte Bindemittel,
- (ii) in Form von wäßrigen Dispersionen, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind, zur Veredlung von Textilmaterialien oder
- 15 (iii) zur Herstellung von Textilmaterialien mit waschpermanen-tem Glanz.

20

25

30

35

40

45

PCT
WELTORGANISATION
Internationale Anmelde- und
Zusammenarbeit



WO 9530045A3

INTERNATIONALE ANMELDUNG VER
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : D06P 1/54, 1/52, 1/607, C08G 18/28 D06M 15/56</p>	A3	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/30045</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 1995 (09.11.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01552</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. April 1995 (25.04.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 15 449.6 3. Mai 1994 (03.05.94) DE P 44 15 451.8 3. Mai 1994 (03.05.94) DE P 44 30 165.0 25. August 1994 (25.08.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REICHERT, Jürgen [DE/DE]; Sieglindenstrasse 13, D-67059 Ludwigshafen (DE). FUCHS, Horst [DE/DE]; Ringstrasse 35, D-67259 Heuchelheim (DE). HÄBERLE, Karl [DE/DE]; Aller- heiligenstrasse 15, D-67346 Speyer (DE). HUMMERICH, Rainer [DE/DE]; Großer Riedweg 17, D-67551 Worms (DE). REINCKE, Klaus [DE/DE]; In der Dreispitz 17, D-67157 Wachenheim (DE). BLAUTH, Manfred [DE/DE]; Speyerer Strasse 81a, D-67071 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.</i></p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen- berichts: 15. Februar 1996 (15.02.96)</p>	
<p>(54) Title: USE OF HYDROPHILICALLY MODIFIED POLYISOCYANATES IN THE FIELD OF TEXTILES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON HYDROPHIL MODIFIZIERTEN POLYISOCYANATEN IM TEXTILBEREICH</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The use is disclosed of hydrophilically modified polyisocyanates in the field of textiles: (i) as cross-linking agents for binders used in pigment dye liquors for dyeing textiles, (ii) in the form of aqueous dispersions which are substantially free of organic solvents and other emulsifiers, for finishing textiles, or (iii) for the production of textiles with wash-fast lusters.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten im Textilbereich (i) als Vernetzer für in wässrigen Pigmentfärbelösungen zur Einfärbung von Textilien eingesetzte Bindemittel, (ii) in Form von wässrigen Dispersionen, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind, zur Veredlung von Textilmaterialien oder (iii) zur Herstellung von Textilmaterialien mit waschpermanentem Glanz.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 95/01552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	D06P1/54	D06P1/52 D06P1/607 C08G18/28 D06M15/568
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 D06P C08G D06M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,31 09 978 (BASF AG) 14 January 1982 see claim 1 see page 8, line 3 - line 9 see page 9, line 4 - line 13; examples	1-8
X	EP,A,0 571 867 (BAYER AG) 1 December 1993 see page 2, line 45 - page 3, line 8 & DE,A,42 17 716 (BAYER AG) cited in the application	1-8
A	DE,A,20 54 885 (BASF AG) 10 May 1972 see claims	1-8
A	EP,A,0 212 511 (BASF AG) 4 March 1987 see the whole document	1-8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 December 1995		15.01.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Blas, V

Form PCT/ISA-210 (second sheet) (July 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 95/01552

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 510 438 (BAYER AG) 28 October 1992 see the whole document & DE,A,41 13 160 (BAYER AG) cited in the application ----	1-8
A	FR,A,2 241 597 (ICI LTD) 21 March 1975 see the whole document ----	1-8
A	EP,A,0 377 434 (KURZ WALTRAUD ; HOLMAN HOLLAND B V (NL)) 11 July 1990 see claims ----	1
X	AU,A,2 711 377 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) 25 January 1979 see page 2, line 4 - line 19 see page 6, line 2 - line 14; claims 1-7 ----	1,2,9-11
A	US,A,3 660 010 (GEORGOUDIS PAUL C ET AL) 2 May 1972 see column 1, line 46 - column 3, line 6; claims ----	3,4,12, 13
X	US,A,5 306 435 (ISHIKAWA MITSUO ET AL) 26 April 1994 see column 4, line 21 - column 5, line 18 see column 26, line 1 - column 37, line 61; claims ----	1-4,9-13
X	US,A,3 694 301 (GRUENEWALD LARRY E ET AL) 26 September 1972 see claims ----	1-4
X	EP,A,0 445 077 (CIBA GEIGY AG) 4 September 1991 see page 2, line 11 - line 12 see page 2, line 31 - page 3, line 33; claims ----	1-4,12, 13
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8712 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 87-083177 & JP,A,62 033 879 (SANYO CHEM IND LTD) , 13 February 1987 see abstract ----	1-4
A	EP,A,0 269 972 (BAYER AG) 8 June 1988 see page 10, line 17 - line 24; claims -----	1-13

11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 95/01552

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see annexe sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 95/01552

1. Claims 1-4 (all partially), 5, 6, 7, 8
Use of hydrophilically modified polyisocyanates as cross-linking agents for aqueous pigment dye liquors and binders used in aqueous pigment dye liquors for dyeing textiles.
2. Claims 1-4 (all partially), 9, 10, 11
Use of hydrophilically modified polyisocyanates in the form of aqueous dispersions for finishing textile materials and aqueous dispersions.
3. Claims 1-6 (all partially), 12, 13
Use of hydrophilically modified polyisocyanates for producing textile materials with wash-proof luster.

The above-mentioned first group of inventions has been fully searched.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/01552

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3109978	14-01-82	NONE	
EP-A-0571867	01-12-93	DE-A- 4217716 JP-A- 6192608	02-12-93 12-07-94
DE-A-2054885	10-05-72	AU-B- 457048 AU-B- 3537771 CA-A- 962010 CH-B- 555439 CH-A- 1460871 FR-A- 2113316 GB-A- 1358430	16-01-75 10-05-73 04-02-75 31-10-74 15-05-74 23-06-72 03-07-74
EP-A-0212511	04-03-87	DE-A- 3529530 JP-A- 62041384 US-A- 4849262	26-02-87 23-02-87 18-07-89
EP-A-0510438	28-10-92	DE-A- 4113160 AT-T- 118796 CA-A- 2066481 DE-D- 59201432 ES-T- 2068628 JP-A- 5148341 US-A- 5473011	29-10-92 15-03-95 24-10-92 30-03-95 16-04-95 15-06-93 05-12-95
FR-A-2241597	21-03-75	GB-A- 1445135 AU-B- 7217774 DE-A- 2438414 JP-A- 50160396 US-A- 4129455	04-08-76 12-02-76 06-03-75 25-12-75 12-12-78
EP-A-0377434	11-07-90	DE-C- 3844435	23-08-90
AU-A-2711377	25-01-79	NONE	
US-A-3660010	02-05-72	NONE	
US-A-5306435	26-04-94	JP-A- 6340900 JP-A- 7011584 CN-A- 1070238	13-12-94 13-01-95 24-03-93

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 95/01552

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5306435		ES-A- 2049174	01-04-94
US-A-3694301	26-09-72	NONE	
EP-A-0445077	04-09-91	DE-D- 69101992	23-06-94
		DE-T- 69101992	03-11-94
		ES-T- 2054471	01-08-94
		JP-A- 4214469	05-08-92
		US-A- 5464545	07-11-95
EP-A-0269972	08-06-88	DE-A- 3641494	09-06-88
		CA-A- 1334231	31-01-95
		DE-A- 3784030	18-03-93
		ES-T- 2044894	16-01-94
		JP-A- 63145317	17-06-88
		US-A- 4764553	16-08-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen
PCT/EP 95/01552

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 D06P1/54 D06P1/52 D06P1/607 C08G18/28 D06M15/568		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 D06P C08G D06M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,31 09 978 (BASF AG) 14. Januar 1982 siehe Anspruch 1 siehe Seite 8, Zeile 3 - Zeile 9 siehe Seite 9, Zeile 4 - Zeile 13; Beispiele	1-8
X	EP,A,0 571 867 (BAYER AG) 1. Dezember 1993 siehe Seite 2, Zeile 45 - Seite 3, Zeile 8 & DE,A,42 17 716 (BAYER AG) in der Anmeldung erwähnt	1-8
A	DE,A,20 54 885 (BASF AG) 10. Mai 1972 siehe Ansprüche	1-8
A	EP,A,0 212 511 (BASF AG) 4. März 1987 siehe das ganze Dokument	1-8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" a) Ertes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angeht</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Dezember 1995		Abenddatum des internationalen Recherchenberichts 15.01.1996
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340.3040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Blas, V

Formblatt PCT 15A-210 (B Blatt 2) (Juli 1993)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01552

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 510 438 (BAYER AG) 28.Oktober 1992 siehe das ganze Dokument & DE,A,41 13 160 (BAYER AG) in der Anmeldung erwähnt ---	1-8
A	FR,A,2 241 597 (ICI LTD) 21.März 1975 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	EP,A,0 377 434 (KURZ WALTRAUD ; HOLMAN HOLLAND B V (NL)) 11.Juli 1990 siehe Ansprüche ---	1
X	AU,A,2 711 377 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) 25.Januar 1979 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 19 siehe Seite 6, Zeile 2 - Zeile 14; Ansprüche 1-7 ---	1,2,9-11
A	US,A,3 660 010 (GEORGOUDIS PAUL C ET AL) 2.Mai 1972 siehe Spalte 1, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 6; Ansprüche ---	3,4,12, 13
X	US,A,5 306 435 (ISHIKAWA MITSUO ET AL) 26.April 1994 siehe Spalte 4, Zeile 21 - Spalte 5, Zeile 18 siehe Spalte 26, Zeile 1 - Spalte 37, Zeile 61; Ansprüche ---	1-4,9-13
X	US,A,3 694 301 (GRUENEWALD LARRY E ET AL) 26.September 1972 siehe Ansprüche ---	1-4
X	EP,A,0 445 077 (CIBA GEIGY AG) 4.September 1991 siehe Seite 2, Zeile 11 - Zeile 12 siehe Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 33; Ansprüche ---	1-4,12, 13
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8712 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 87-083177 & JP,A,62 033 879 (SANYO CHEM IND LTD) , 13.Februar 1987 siehe Zusammenfassung ---	1-4
11 A	EP,A,0 269 972 (BAYER AG) 8.Juni 1988 siehe Seite 10, Zeile 17 - Zeile 24; Ansprüche -----	1-13

Formblatt PCT/ISA, 210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01552

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

Siehe Anlage.

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP95/01552

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

1. Ansprüche 1-4 (alle teilweise), 5, 6, 7, 8
Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten als Vernetzer für in wässrigen Pigmentfärbeflotten zur Einfärbung von Textilien eingesetzte Bindemittel und wässrige Pigmentfärbeflotten.
2. Ansprüche 1-4 (alle teilweise), 9, 10, 11
Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten in Form von wässrigen Dispersionen zur Veredlung von Textilmaterialien und wässrigen Dispersionen.
3. Ansprüche 1-6 (alle teilweise), 12, 13
Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten zur Herstellung von Textilmaterialien mit waschpermanentem Glanz.

Die oben erste erwähnte Gruppe 1 von Erfindungen wird vollständig recherchiert.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. .onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01552

Im Reche: chenbericht angeführtes Patentsdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3109978	14-01-82	KEINE	
EP-A-0571867	01-12-93	DE-A- 4217716 JP-A- 6192608	02-12-93 12-07-94
DE-A-2054885	10-05-72	AU-B- 457048 AU-B- 3537771 CA-A- 962010 CH-B- 555439 CH-A- 1460871 FR-A- 2113316 GB-A- 1358430	16-01-75 10-05-73 04-02-75 31-10-74 15-05-74 23-06-72 03-07-74
EP-A-0212511	04-03-87	DE-A- 3529530 JP-A- 62041384 US-A- 4849262	26-02-87 23-02-87 18-07-89
EP-A-0510438	28-10-92	DE-A- 4113160 AT-T- 118796 CA-A- 2066481 DE-D- 59201432 ES-T- 2068628 JP-A- 5148341 US-A- 5473011	29-10-92 15-03-95 24-10-92 30-03-95 16-04-95 15-06-93 05-12-95
FR-A-2241597	21-03-75	GB-A- 1445135 AU-B- 7217774 DE-A- 2438414 JP-A- 50160396 US-A- 4129455	04-08-76 12-02-76 06-03-75 25-12-75 12-12-78
EP-A-0377434	11-07-90	DE-C- 3844435	23-08-90
AU-A-2711377	25-01-79	KEINE	
US-A-3660010	02-05-72	KEINE	
US-A-5306435	26-04-94	JP-A- 6340900 JP-A- 7011584 CN-A- 1070238	13-12-94 13-01-95 24-03-93

Formblatt PCT-ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1997)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01552

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5306435		ES-A- 2049174	01-04-94
US-A-3694301	26-09-72	KEINE	
EP-A-0445077	04-09-91	DE-D- 69101992	23-06-94
		DE-T- 69101992	03-11-94
		ES-T- 2054471	01-08-94
		JP-A- 4214469	05-08-92
		US-A- 5464545	07-11-95
EP-A-0269972	08-06-88	DE-A- 3641494	09-06-88
		CA-A- 1334231	31-01-95
		DE-A- 3784030	18-03-93
		ES-T- 2044894	16-01-94
		JP-A- 63145317	17-06-88
		US-A- 4764553	16-08-88